UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy,

Mention Sciences-Chimiques

PAR

M. FERDINAND VALLETTE

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

INGENIEUR-CHIMISTE, ATTACHÉ A LA COMPAGNIE DES MINES DE BÉTHUNE

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des dérivés-α-α'-arylés du benzo-β-β'-furfurane.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 13 Avril 1910 devant la Commission d'examen

Président : *M. GUNTZ.*

Examinateurs { *MM. GUYOT, WAHL.*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1910

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547216_0023

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy,

Mention Sciences-Chimiques

PAR

M. FERDINAND VALLETTE

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

INGÉNIEUR-CHIMISTE, ATTACHÉ A LA COMPAGNIE DES MINES DE BETHUNE

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des dérivés-*o*-*o'*-arylés du benzo-*β*-*β'*-furfurane.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 13 Avril 1910 devant la Commission d'examen

AGRÉ. UNIVERSITÉ NANCY

Président : *M. GUNTZ*

Examinateurs : *MM. GUYOT, WAHL.*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1910

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✲, I ✪.

Doyen honoraire

M. GRANDEAU, C ✲, I ✪, C ❁.

Professeurs honoraires

MM. GRANDEAU, C ✲, I ✪, C ❁; FRIANT, ✲, I ✪; HALLER, C ✲, I ✪.
BLONDLOT, O ✲, I ✪; CARTAN, I ✪; BLAISE, I ✪.

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I ✪.

Professeurs

MM.	LE MONNIER, ✲, I ✪, ❁.	*Botanique.*
	FLOQUET, ✲, I ✪.	*Analyse.*
	THOULET, ✲, I ✪.	*Minéralogie.*
	MOLK, ✲, I ✪	*Mécanique rationelle.*
	CUÉNOT, I ✪, ❁.	*Zoologie.*
	GUNTZ, ✲, I ✪	*Chimie minérale.*
	VOGT, I ✪.	*Mathématiques appliquées.*
	PETIT, ✲, I ✪, ❁.	*Chimie agricole.*
	MULLER, I ✪.	*Chimie physique et électrochimie.*
	NICKLÈS, ✲, I ✪.	*Géologie.*
	MINGUIN, I ✪	*Chimie.*
	GUTTON, I ✪	*Physique.*
	ROTHÉ, A ✪.	*Physique.*

Professeurs adjoints

MM.	GAIN, I ✪.	*Botanique.*
	BOUIN, I ✪, ❁	*Zoologie appliquée.*

Chargés de cours

MM.	GRIGNARD, I ✪.	*Chimie organique.*
	BOUTROUX.	*Calcul différentiel et intégral.*
	WAHL, A ✪.	*Chimie industrielle.*

Maîtres de conférences

MM.	MAUDUIT, A ✪.	*Electrotechnique.*
	GUYOT, I ✪.	*Chimie tinctoriale.*
	REBOUL.	*Physique.*

Chargé d'un cours supplémentaire

M. MARSAL, A ✪. . . . . *Météorologie.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ✪.

A MA MÈRE

Témoignage d'affection

et de reconnaissance.

A MESSIEURS

A. GUNTZ

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

DIRECTEUR DE L'INSTITUT CHIMIQUE DE NANCY

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

ET

A. GUYOT

MAITRE DE CONFÉRENCES A L'INSTITUT CHIMIQUE DE LA FACULTÉ

DES SCIENCES DE NANCY

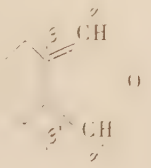
Hommage de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

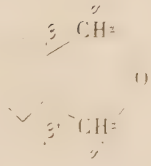
Contribution à l'étude des dérivés α-α'-arylés du benzo-β-β'-furfurane

INTRODUCTION

Les dérivés de substitution-α-α'-arylés du benzo-β-β' furfurane



et de son dihydrure :

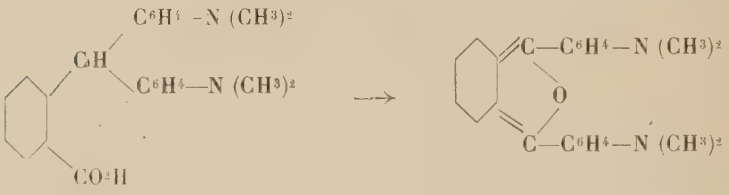


sont connus depuis quelques années seulement. Les premiers représentants ont été préparés par MM. A. Guyot et J. Catel en faisant agir le bromure de Phényl-magnésium sur l'anhydride phtalique, les éthers phtaliques, le phtalide, le mono et le diphénylphtalide et enfin sur les éthers de l'acide o. benzoylbenzoïque (1).

Ces nouveaux composés n'ont pas tardé à présenter une importance théorique assez grande : MM. Guyot et Haller (2) ayant montré récemment que sous certaines influences les phtaléines sont capables de se transposer en dérivés du benzo-furfurane ; c'est ainsi, par exemple, qu'ils ont observé la déshydratation et la transposition presque

(1) Guyot et J. Catel. Bull. Soc. Chim, t. 53 p. 550 et 1124 (1906).
(2) Ann. de Physique et de Chimie t. p. (1910).

quantitative de la diméthylaniline-phtaline en tétraméthyl-diamido-diphényl-benzo-furfurane :

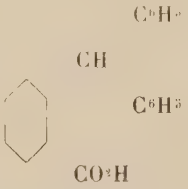


Diméthylaniline-phtaline. Tétraméthyl-diamido-diphényl-benzo-furfurane.

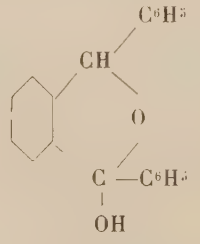
au contact de l'anhydride acétique bouillant.

Indépendamment de ces phénomènes de transposition moléculaire, si importants pour l'histoire des phtaléines, MM. Guyot et Haller ont également appelé l'attention sur la similitude de réactions et de propriétés que présentent les composés du groupe des phtaléines et leurs isomères les dérivés correspondants du benzo-furfurane ;

A l'acide triphénylméthane o. carbonique :



dérivant du monophényl-phtalide par fixation d'une molécule de benzène au moyen de la réaction de Friedel et Craft (1), correspond un isomère furfuranique, le diphényl-oxy-α-α'-benzo-β-β'-dihydro-furfurane ;

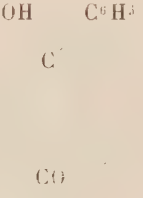


(1) Gresly, Liebig's. Ann. t. CXXXIV p. 241 (1886).

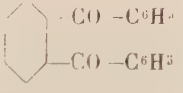
qui dérive également de la fixation d'une molécule de benzène sur le même monophényl-phtalide au moyen de la réaction de Grignard. Ces deux composés perdent aisément une molécule d'eau, en donnant de part et d'autre deux nouveaux isomères, le phényl-anthranol.

et le diphényl-benzo-furfurane :

qui présentent un ensemble de propriétés communes. Tous deux sont jaunes, très fluorescents et absorbent avec facilité l'oxygène atmosphérique pour donner respectivement le phényl-oxanthranol :



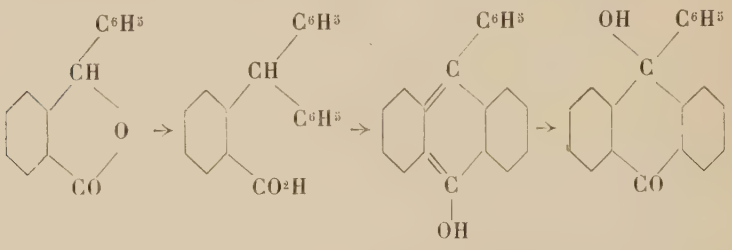
et son isomère le dibenzoyl-benzène.



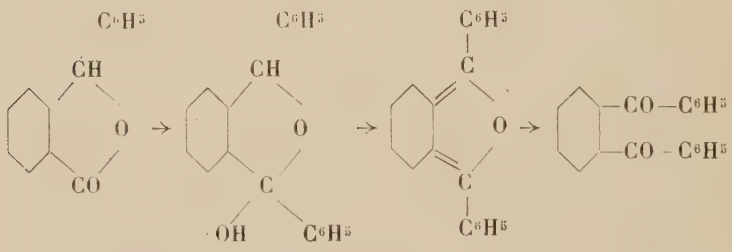
qui jouissent de la propriété commune et très caractéristique de se dissoudre dans l'acide sulfurique concentré (légèrement

fumant) avec la même coloration rouge fuchsine excessivement intense.

En résumé, il est établi qu'à côté des produits suivants, dérivant les uns des autres par un processus de réactions bien connues :



il existe une série parallèle de composés isomères, présentant des propriétés très voisines, et dérivant les uns des autres par un processus de réactions analogues :

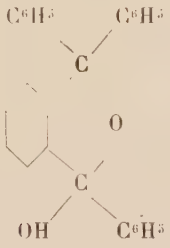


Ajoutons enfin que le passage d'un terme de la série furfuranique au terme correspondant de la série phtalique ou le passage inverse, passages qui nécessitent quelquefois l'intervention de transpositions moléculaires profondes, ainsi que nous l'avons montré plus haut, a déjà été fréquemment observé par MM. Haller et Guyot, Guyot et Catel, Guyot et Pignet.

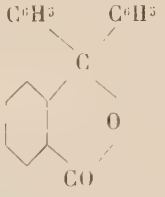
En présence de ces résultats si inattendus, il nous a paru désirable de compléter le chapitre des dérivés arylés du benzo-furfurane par la description de quelques composés homologues des produits déjà obtenus par MM. Guyot et Catel. Tel est l'objet du présent travail.

Pour réaliser notre programme, nous n'avons pas eu à imaginer de nouvelles méthodes ; il nous a suffi de remplacer le monophényl-phtalide par le tolyl-phtalide et le bromure de phényl-magnésium par les bromures de tolyl et de naphtyl-magnésium dans les opérations qui ont permis à MM. Guyot et Catel de préparer les premiers termes de la série.

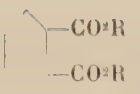
Nous n'avons pas cru sortir du programme que nous nous étions tracé en reprenant l'étude du triphényl-oxy-α-α'benzo-β-β'-dihydro-α-α'- furfurane.



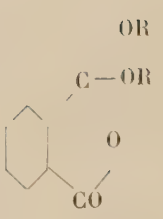
déjà décrit par MM. Guyot et Catel dans le travail cité plus haut. Ce composé qui résulte de l'action du bromure de phényl-magnésium sur le diphényl-phtalide ;



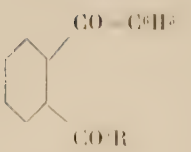
s'obtient également lorsqu'on fait agir un large excès de bromure de phényl-magnésium sur les éthers de l'acide o. phtalique et o. benzoyl-benzoïque et l'on pouvait se demander si les phénomènes de tautomérie que présentent ces éthers :



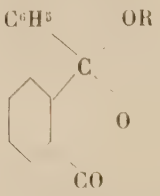
Ethers phtaliques.



Ethers pseudo-phtaliques.



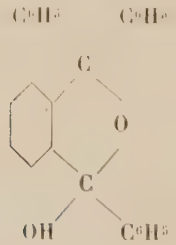
Ethers benzoylbenzoiques.

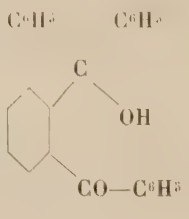


Ethers pseudo-benzoylbenzoiques.

ne s'observaient pas également sur les composés hydrofurfuraniques qui en dérivent.

Certaines réactions et quelques nouveaux modes de formation de ce produit semblent bien confirmer ces prévisions et nous conduisent à envisager ce dérivé furfuranique comme susceptible d'exister sous les deux formes tautomères :





Nous avons divisé notre travail en quatre parties dans lesquelles nous étudions successivement :

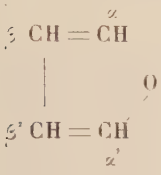
1° — L'action du bromure de phényl-magnésium sur le monotolyl-phtalide et réciproquement l'action du bromure de tolyl-magnésium sur le monophényl-phtalide. — Orthobenzoyl toluyl-benzène.

2° — L'action du bromure de tolyl-magnésium sur le monotolyl phtalide. — Ortho-ditoluyl-benzène.

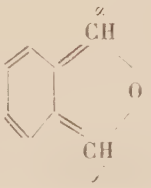
3° — L'action du bromure d'α naphtyl-magnésium sur le monophényl-phtalide et le monotolyl-phtalide. — Ortho-benzoyl-naphtoyl-benzène et ortho-toluyl-naphtoyl benzène.

4° L'action du bromure de phényl-magnésium sur l'ortho-dibenzoyl-benzène ; nouveaux modes de formation et réactions caractéristiques du triphényl-oxy-α-α'benzo-β-β'dihydro-α-α'-furfurane.

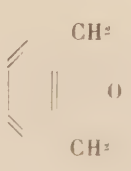
Nomenclature. — La plupart des composés que nous avons préparés au cours de ce travail étant des dérivés du benzo-β-β'-furfurane ou de son dihydrure.



Furfurane.



Benzo- β-β'-furfurane.

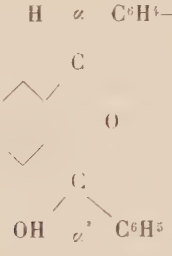


Dihydrure du benzo- β-β' furfurane.

nous avons adopté la nomenclature proposée par M. Bouveault dans le deuxième supplément du dictionnaire de Wurtz (1) et employé par MM. Guyot et Catel dans leurs précédentes publications.

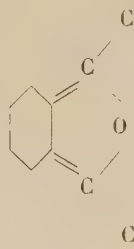
Cette nomenclature ressort avec évidence de la considération des formules précédentes et nous permet de désigner sans confusion possible l'un quelconque de nos dérivés.

Nous appellerons, par exemple, tolyl-α-phényl-oxy-α'-benzo-β β'-dihydro-α-α'-furfurane le composé :



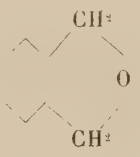
(1) t. 3, p. 1043.

qui résulte de l'action du bromure de phényl-magnésium sur le monotolyl-phtalide et : tolyl-α-phényl-α'-benzo-β-β'-furfurane le composé :

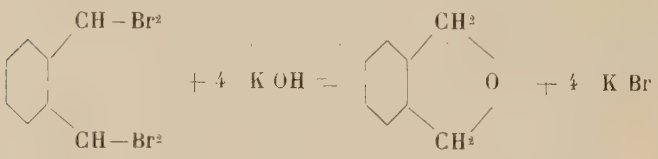


qui en dérive par déshydratation.

On pourrait sans doute abréger cette nomenclature, comme l'a proposé Ludwig (1), en remplaçant dans les noms précédents l'expression : benzo-β-β' dihydro-α-α' furfurane, par l'expression plus courte : phtalane, le phtalane n'étant autre que le benzo-β-β'-dihydro-α-α' furfurane :



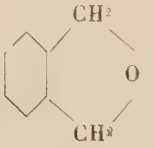
récemment obtenu par Willstætter dans l'action des alcalis sur le tétrabromure d'ortho-xylène :



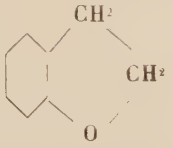
Nous ne croyons pas toutefois que cette simplification serait heureuse, puisqu'elle cesse d'être applicable dès qu'on passe des dérivés dihydro-furfuraniques aux dérivés furfuraniques proprement dits.

(1) Ber., t. 40, p. 3060.

La simplification proposée vers la même époque par MM. Nelken et Simonis (1) présente le même inconvénient ; ces savants, considérant que le phtalane est isomère avec le coumarane :



Phtalane ou
benzo-β-β'-dihydro-α-α'-furfurane.



Coumarane ou
benzo-α-β-dihydro-α'-β'-furfurane.

proposent de le dénommer iso-coumarane et de remplacer dans notre nomenclature l'expression benzo-β-β'-dihydro-α-α'-furfurane par l'expression plus courte : isocoumarane.

Ce travail a été entièrement exécuté au laboratoire de matières colorantes de l'Institut Chimique de la Faculté des Sciences de Nancy sous la direction de M. A. Guyot qui nous l'avait inspiré et qui ne s'est jamais lassé de nous prodiguer ses bienveillants conseils. Nous sommes heureux de lui exprimer ici nos sentiments les plus sincères de profonde et respectueuse reconnaissance.

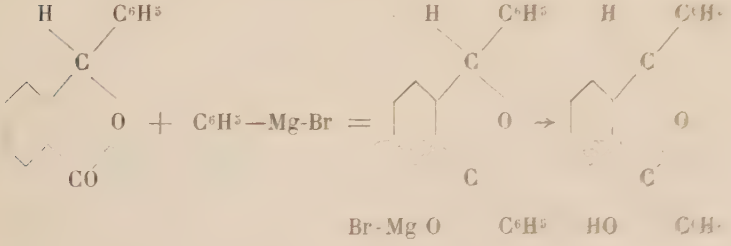
(1) Ber., t. 41, p. 986.

PREMIÈRE PARTIE

Action du bromure de phényl-magnésium sur le monotolyl-phtalide.

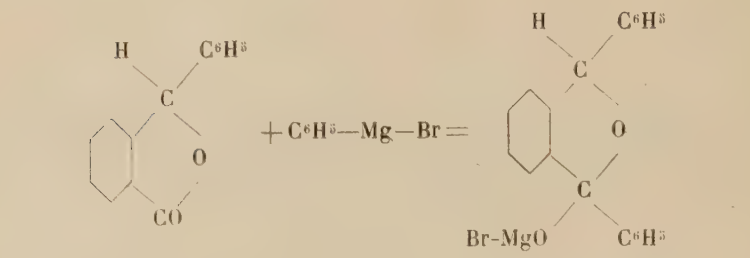
On sait que la condensation du bromure de phényl-magnésium avec le monophényl-phtalide conduit à des produits complétement différents, selon le mode opératoire.

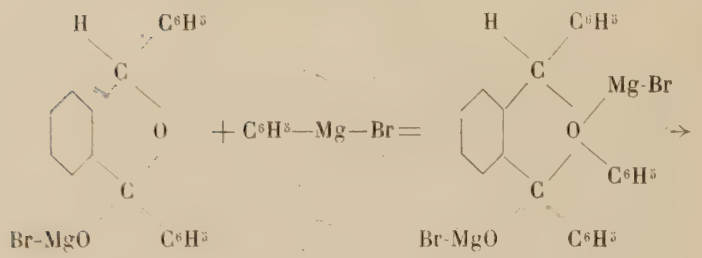
Lorsque le phtalide est en large excès vis-à-vis de l'éthéro-magnésien, condition facile à réaliser en laissant tomber goutte à goutte la solution éthérée de ce dernier dans une solution benzénique de phtalide, on obtient uniquement un dérivé hydro-furfuranique formé en vertu de l'équation :

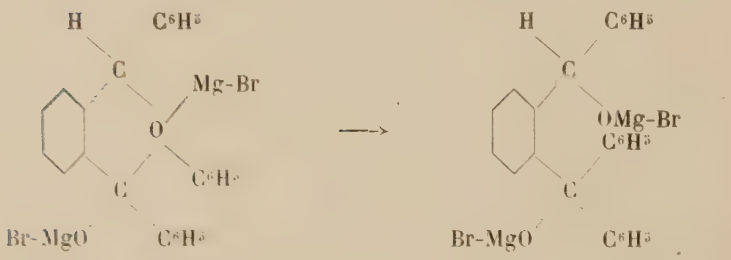


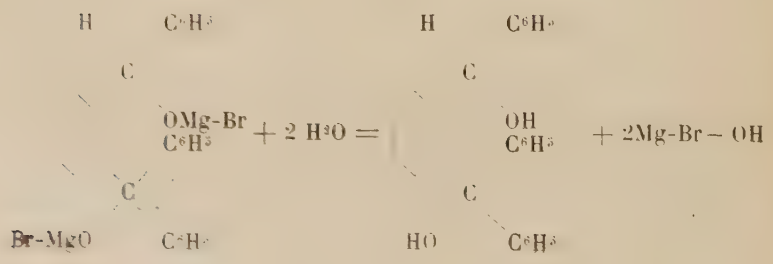
Mais lorsqu'inversement on introduit la solution de phtalide dans la solution de bromure de phényl-magnésium, on se place ainsi dans des conditions telles que l'éthéro-magnésien reste toujours en excès vis-à-vis du phtalide, la condensation devient plus complète et conduit au triphényl-carbi-

nol ortho-benzhydrylé dont on peut expliquer la formation par le processus de réactions suivantes :





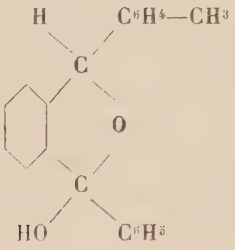




Ces observations, dues à MM. Guyot et Catel (1), s'appliquent également à l'étude que nous avons faite de l'action des éthéro-magnésiens sur les monophényl- et monotolyl-phtalides, et nous aurons à envisager successivement les cas où l'on opère en présence d'un excès de l'un ou de l'autre des composants.

I. — Action du bromure de phényl-magnésium sur un excès de monotolyl-phtalide.

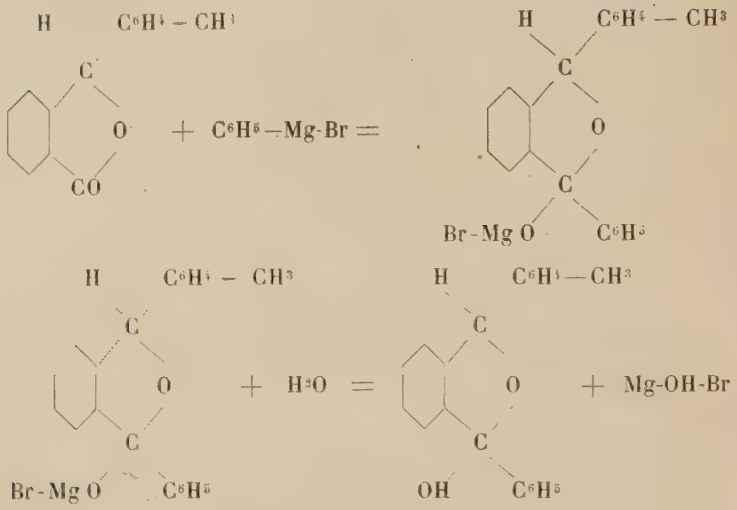
Tolyl-α-phényl-oxy-α'-benzo-β-β'-dihydro-α-α'-furfurane



Préparation. — Dans une solution froide de 50 gr. de monotolyl-phtalide dans 200 gr. de benzine bien sèche, solution renfermée dans un ballon spacieux surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit goutte à goutte et en évitant autant que possible tout contact avec l'air, une solution éthérée de bromure de phényl-magnésium préparée au moyen de 8 gr. de métal.

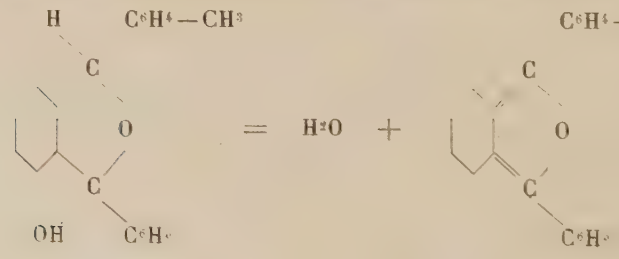
(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 1124.

L'équation :



en vertu de laquelle prend naissance le dérivé furfuranique, exige seulement 5 gr. 35 de magnésium : l'excès notable de métal mis en œuvre et qui correspond sensiblement à un atome et demi pour une molécule de phtalide, a pour but de corriger dans une certaine mesure les pertes d'organo-magnésien provenant de son altération partielle au contact de l'air ; cet excès ne semble pas avoir d'action nuisible sur le rendement ni modifier le sens de la réaction.

Lorsque tout le bromure de phényl-magnésium est ajouté, on complète la condensation par une ébullition de quelques minutes et on procède à l'hydrolyse de l'organo-magnésien. En raison de la grande facilité avec laquelle le nouveau composé se déshydrate et donne le phényl-tolyl-benzo-furfurane :



sous l'influence d'une légère élévation de température ou au contact des acides minéraux, même très dilués, il est indispensable d'effectuer cette hydrolyse au moyen de la glace, de n'employer que la quantité d'acide chlorhydrique dilué strictement nécessaire pour dissoudre l'oxybromure de magnésium et de laver la solution éthérobenzénique avec de la soude étendue, afin d'éliminer les dernières traces d'acide minéral et le peu de phénol qui résulte de l'action inévitable de l'air sur le bromure de phényl-magnésium.

La solution éthérobenzénique, séchée sur carbonate de potasse, filtrée et concentrée laisse déposer par addition de ligroïne de petits cristaux jaunâtres qu'on purifie facilement par de nouvelles cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

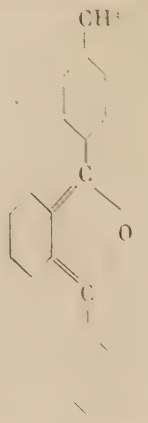
Propriétés. — Le tolyl-α-phényl-oxy-α'-benzo-β-β'-dihydro-α-α'-furfurane se présente sous forme de poudre cristalline blanche, très soluble dans la plupart des véhicules organiques ; il se déshydrate lentement à la température ordinaire et plus rapidement à chaud en se transformant en phényl-tolyl-α-α'-benzo-β-β'-furfurane ; cette circonstance nous a empêché de lui assigner un point de fusion défini ; réduit en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, il fixe deux atomes d'hydrogène et donne l'ortho-benzhydryl-tolhydryl-benzène que nous étudierons plus loin.

ANALYSE.

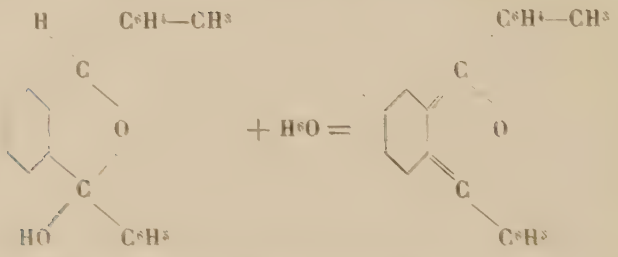
0 gr.,2680 de substance ont donné 0 gr.,1441 d'H^2O et 0 gr.,8243 de CO^2

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{18}O_2$
H %	5,97	6,02
C %	83,83	83,45

Phényl-tolyl-α α'-benzo-β β'-furfurane

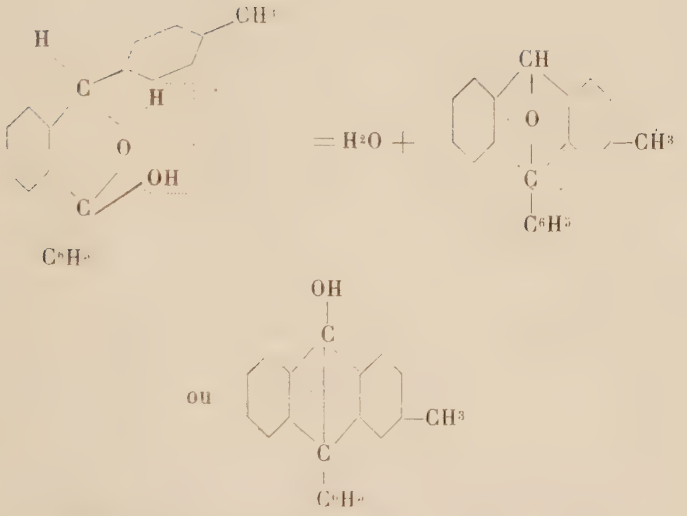


Preparation. – Ce produit, qui dérive du precedent par déshydratation,

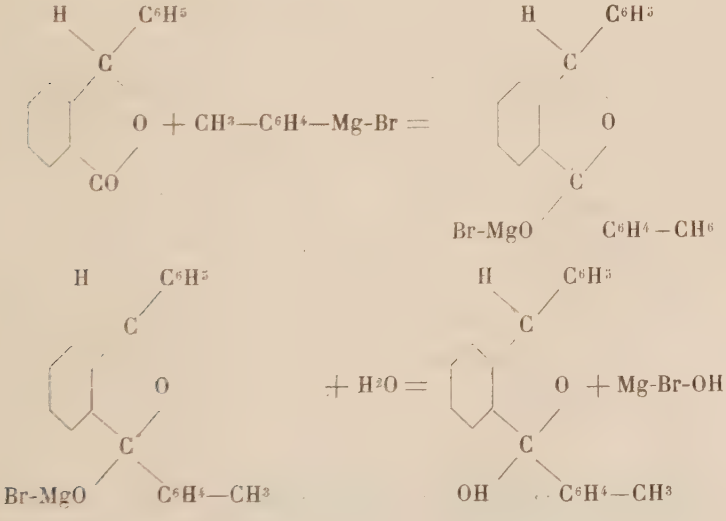


s obtient très commodement et quantitativement en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentre à une solution alcoolique bouillante de tolyl phényl-oxy-benzo dihydro-furfurane. Quelques instants après l'addition d'acide, on voit apparaître dans la liqueur de fines aiguilles d'un jaune intense, dont la quantite augmente rapidement par refroidissement, le nouveau compose etant très peu soluble dans l'alcool froid.

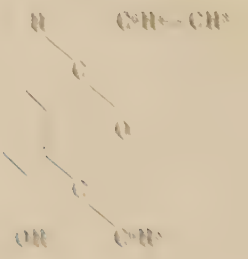
Remarquons toutefois qu'on pourrait expliquer cette deshydratation de differentes façons et concevoir, entre autres hypotheses, un depart d'une molecule d'eau avec formation d'un noyau anthracenique conformement à l'equation :

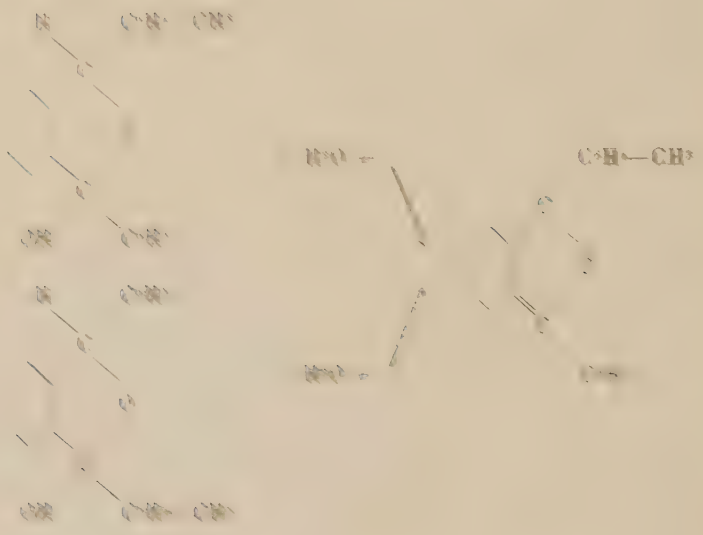


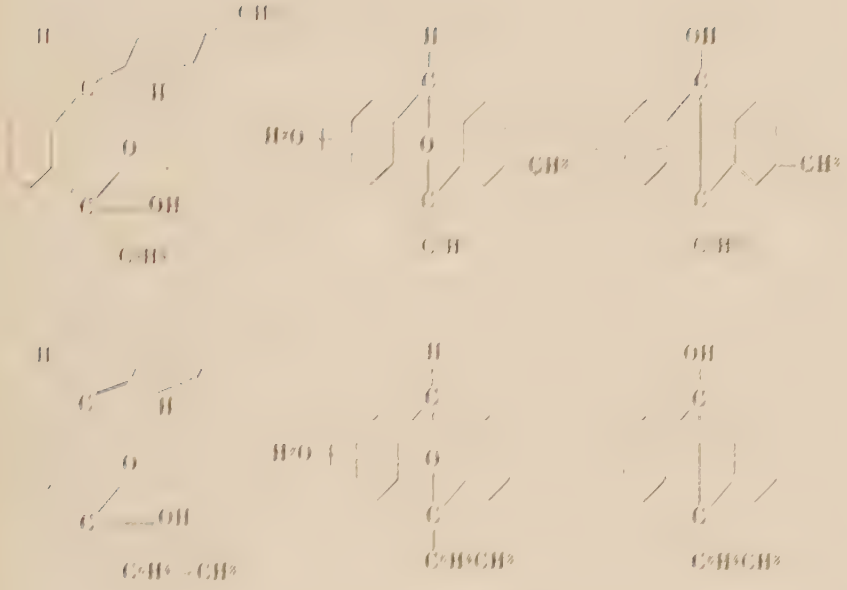
mais indépendamment des arguments déjà invoqués par MM. Guyot et Catel (1) dans un cas analogue, nous ferons remarquer que nous avons obtenu le même produit de déshydratation par condensation du bromure de tolyl-magnésium avec le monophényl-phtalide :



(1) Guyot et Catel. Soc. Chim.



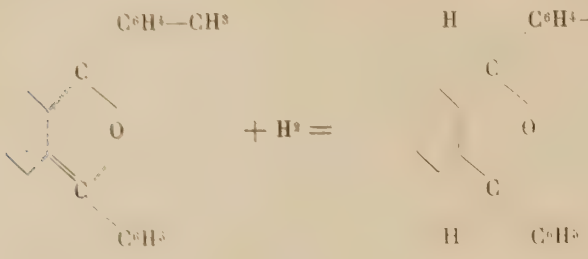




Propriétés. — Le phényl tolyl benzo-furfurane cristallise en fines aiguilles jaunes, fondant à 83°. Il est bien soluble dans la plupart des véhicules organiques ; ces solutions, qui possèdent une coloration jaune intense et une fluorescence verte très accusée, se décolorent lentement au contact de l'air par suite d'une oxydation donnant naissance à l'ortho-benzoyl-toluyl benzène

Elles se décolorent également au contact de l'amalgame de sodium et donnent, par fixation de deux atomes d'hydro-

gène sur le complexe orthoquinonique le phényl-tolyl-α-α'-benzo-β-5'-dihydro-α-α'-furfurane que nous étudierons plus loin :



ANALYSE.

0gr,2267 de substance ont donné 0gr,1177 d'H_2 et 0gr,7337 de CO_2.

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{16}O$
H %	5,79	5,63
C %	88,46	88,73

Ortho-benzoyl-toluyl-benzène

Bien que ce composé se forme déjà, comme nous l'avons vu plus haut, par oxydation spontanée du phényl-tolyl-furfurane au contact de l'air, il est préférable et surtout plus rapide de provoquer cette oxydation par un agent convenable : à une solution bouillante de phényl-tolyl-furfurane dans l'acide acétique glacial, on ajoute par petites portions une solution concentrée de bichromate de soude jusqu'à disparition complète de la fluorescence verte, caractéristique de la présence du dérivé furfuranique. L'oxydation est instantanée et se limite exactement à la formation de l'orthodicétone ; un léger excès de bichromate ne semble pas avoir d'action nuisible. En étendant d'eau, on obtient immédiatement de

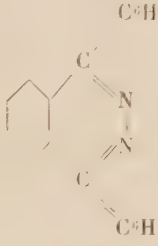
petits cristaux blancs, très purs, qu'on fait recristalliser dans un mélange d'alcool et de benzène bouillants.

ANALYSE.

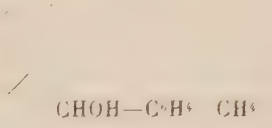
0gr,2444 de substance ont donné 0gr1200 d'H_2O et 0gr,7543 de CO_2

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{16}O_2$
H °/o	5,44	5,33
C °/o	84,17	84,00

Propriétés. — L'ortho-benzoyl-toluyl-benzène se présente sous forme de petits cristaux blancs, brillants, fondant à 139°, bien solubles à chaud dans l'alcool et le benzène. Il se combine à la phénylhydrazine, à l'hydroxylamine et donne avec l'hydrazine, en sa qualité d'orthodicétone, une phtalazine :



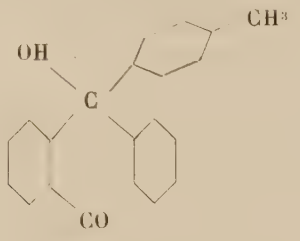
que nous étudierons plus loin. Sous l'influence des réducteurs, il fixe quatre atomes d'hydrogène et conduit au benzhydryl-tolhydryl-benzène :



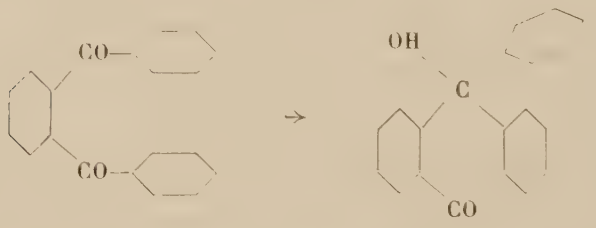
carbinol dont nous avons déjà signalé plus haut la formation par réduction du tolyl-α-phényl-oxy-α'-benzo-β-β'-dihydro-α-γ'-furfurane.

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge fuchsine excessivement intense et entièrement

comparable, comme intensité et nuance, à celle que donne dans les mêmes conditions son isomère, le tolyl-oxanthranol :



Nous tenons à insister sur cette coloration, considérée longtemps comme caractéristique des oxanthranols et qui est également commune à l'ortho-dibenzoyl-benzène et à ses homologues ; ajoutons qu'elle n'est pas due, comme on serait tenté de l'admettre, à une isomérisation des ortho-dibenzoyl-benzènes en oxanthranols correspondants, isomérisation causée par l'acide sulfurique concentré en vertu d'un mécanisme qu'il serait facile d'imaginer :

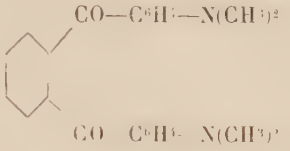


car, par addition d'eau, on régénère les produits primitifs inaltérés.

Remarquons aussi en passant le caractère d'auxochrome nettement accusé que présentent les radicaux méthyls contenus dans ces véhicules, caractère qui semble être en relation étroite avec la basicité de ces mêmes radicaux (1). Tandis qu'avec le dibenzoyl-benzène la coloration rouge fuchsine n'apparaît qu'à chaud au sein de l'acide sulfurique concentré et ne présente toute son intensité qu'avec un acide légèrement fumant, le benzoyl-toluyl-benzène se dissout déjà

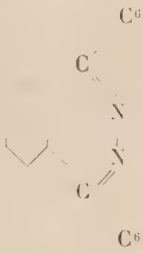
(1) Mothwurf. Der ch. Gesell., t. 37, p. 3153.

avec une coloration excessivement intense dans l'acide sulfurique concentré et froid, se comportant en cela comme le tétraméthyl-diamido-dibenzoyl-benzène (1).



c'est-à-dire comme une molécule du même type renfermant deux auxochromes très puissants et fortement basiques.

Condensation du benzoyl-toluyl-benzène avec l'hydrazine : Phényl-tolyl-phtalazine.



Préparation. — A une solution bouillante de 10 gr. de benzoyl-toluyl-benzène dans 250 gr. d'alcool, on ajoute une solution aqueuse concentrée d'hydrate d'hydrazine renfermant un léger excès de réactifs. Lorsqu'une goutte de la liqueur, évaporée sur un verre de montre, ne donne plus par addition d'acide sulfurique, la coloration fuchsine caractéristique de l'orthodicétone, ce qui s'observe après une heure et demie d'ébullition, la condensation peut être considérée comme terminée. Par concentration et refroidissement, la phtalazine se précipite en petites paillettes blanches qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant. Petites paillettes blanches, fondant à 117°, bien solubles dans la benzine, l'alcool chaud et les acides minéraux dilués.

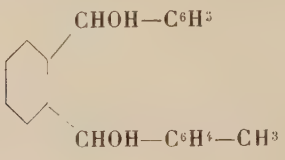
(1) A. Guyot et P. Pignet. C. R., t. CXIVV, p. 1043 (1908).

ANALYSE.

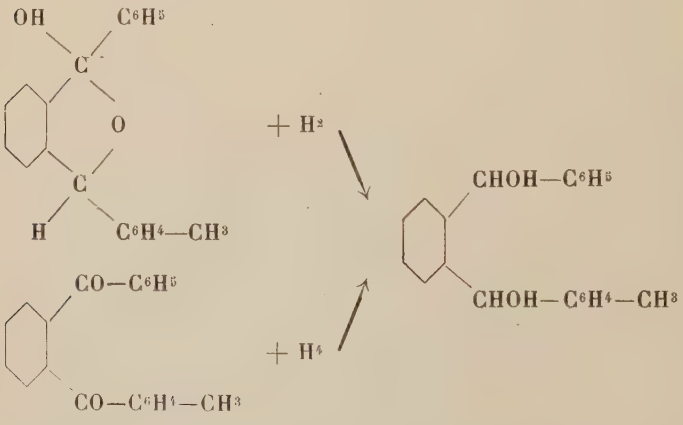
$0^{gr},1227$ de substance ont donné $0^{gr},0622$ de H_2O et $0^{gr},3827$ de CO_2.
$0^{gr},2645$ de substance ont donné $22^{cc},9$ de N à 17° sous Ho = 748$^{m}/_{m}$,2.

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{16}N_2$
H °/₀	5,63	5,40
C °/₀	85,15	85,13
N °/₀	9,84	9,47

Ortho-benzhydryl-tolhydril-benzène



Ce diol prend naissance, avec un rendement sensiblement théorique par fixation de deux atomes d'hydrogène sur le tolyl-phényl-oxy-benzo dihydro-furfurane ou par fixation de quatre atomes d'hydrogène sur le benzoyl-toluyl-benzène :



Préparation. — On chauffe dans les deux cas une solution alcoolique du produit avec un large excès d'amalgame de sodium. La réduction se fait lentement et n'est complète qu'après vingt quatre heures d'ébullition. On précipite alors par l'eau. Si le précipité laiteux qui se forme ne prend pas

après quelques heures de repos une structure cristalline qui en permette l'essorage, on épuise la liqueur à l'éther. La solution éthérée, séchée et filtrée abandonne par évaporation le nouveau composé en fines paillettes blanches fondant à 104° bien solubles dans la plupart des [illegible]

ANALYSE

0gr.2643 de substance ont donné 0gr.1346 d'H²O et 0gr.[illegible] de CO².

	Trouvé	Calculé pour [illegible]
H %	0,57	[illegible]
C %	83,06	[illegible]

Phényl-tolyl-γ-γ-benzo-2.3 dihydro-γ-γ furfurane.

La cétone de [illegible] donne avec un mélange de phényl et tolyl magnésium le [illegible]

Le [illegible] est [illegible] de la solution alcoolique à complètement disparu.

Le phényl-tolyl-γ-γ-benzo-2.3 dihydro-γ-γ furfurane cristallise par refroidissement de ses solutions dans [illegible]

bouillant en belles aiguilles, incolores et brillantes, fondant à 104°.

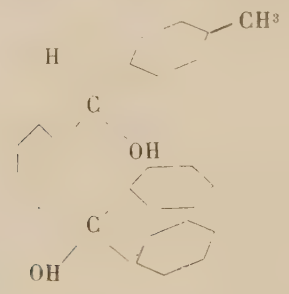
ANALYSE.

0gr,2526 de substance ont donné 0gr,1500 de H_2O et 0gr,8191 de CO_2.

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{18}O$
H %	6,57	6,29
C %	88,07	88,11

II. — Action du monotolyl-phtalide sur un excès de bromure de phényl-magnésium

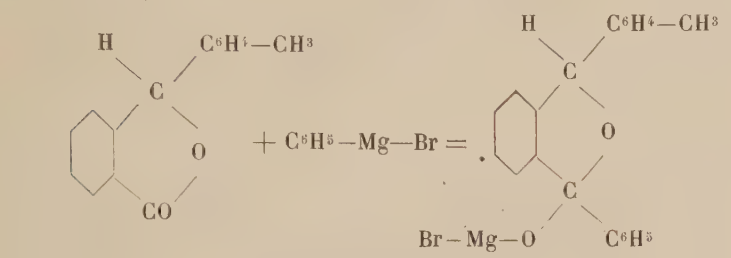
Ortho-tolhydryl-triphényl-carbinol.

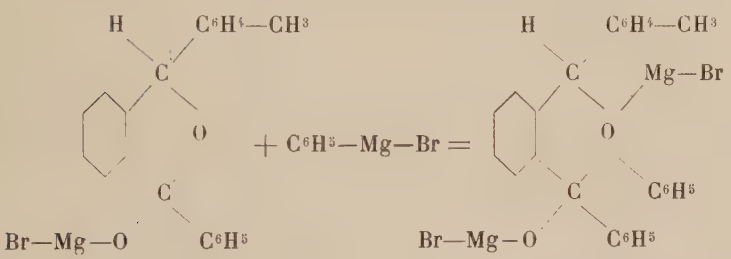


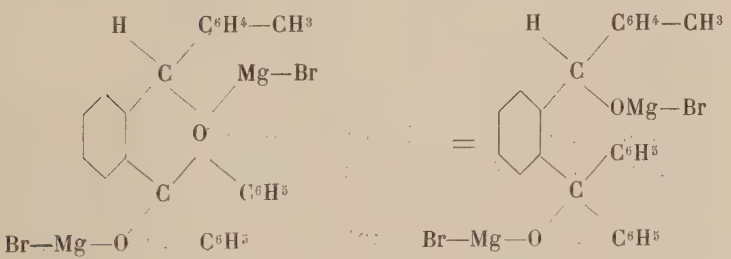
Nous avons montré dans le chapitre précédent, que le bromure de phényl-magnésium réagissant sur un excès de monophényl-phtalide conduit à un tolyl-phénil-oxy-benzo-dihydro-furfurane dont nous avons étudié un certain nombre de dérivés.

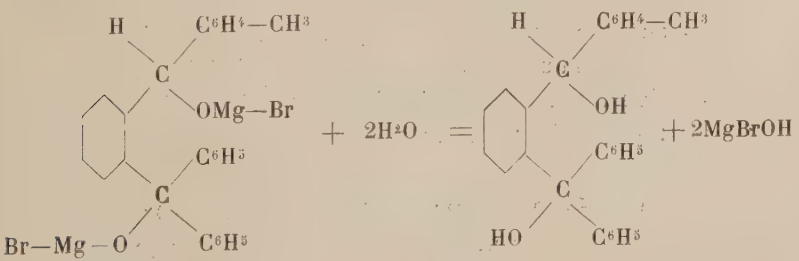
Il n'en est plus de même, lorsqu'on se place dans des conditions telles que l'organo-magnésien reste toujours en excès vis-à-vis du phtalide ; la condensation devient encore plus complète et conduit à un tryphényl-carbinol-ortho substitué dont la préparation et l'étude font l'objet du présent chapitre.

En admettant l'interprétation très vraisemblable proposée par MM. Guyot et Catel dans un cas analogue (1), on peut expliquer la formation de ce diol par le mécanisme suivant :



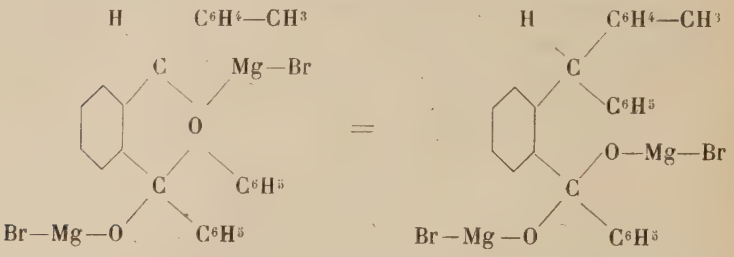




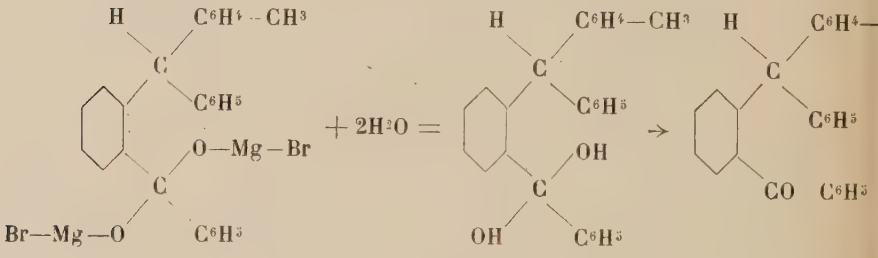


(1) Guyot et Catel. Bull. Soc. Chim. t. 35 p. 1124 (1906).

Il n'y a pas lieu d'envisager l'hypothèse d'une ouverture du noyau furfuranique conformément à l'équation :



puisque l'hydrolyse de cette combinaison dimagnésienne conduirait à un composé, le dyphényl-tolyl-métane-ortho-benzoylé :



qui ne répond pas à la composition du produit que nous avons obtenu.

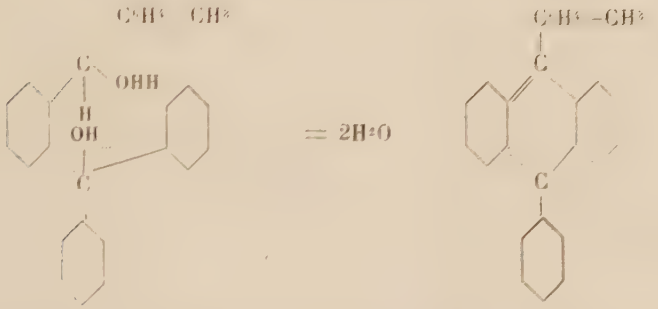
Préparation. — On laisse tomber goutte à goutte une solution benzénique de tolyl-phtalide dans une solution éthérée et bouillante de bromure de phényl-magnésium prise en large excès. Lorsque tout le phtalide est ajouté, on maintient encore l'ébullition pendant une demi-heure, puis on décompose le produit de la réaction par de l'eau glacée légèrement acidulée par l'acide acétique. La solution éthérobenzénique lavée à la soude, séchée et concentrée laisse déposer par addition d'éther de pétrole de petits prismes brillants qu'on fait recristalliser dans un mélange de benzine et d'alcool.

ANALYSE.

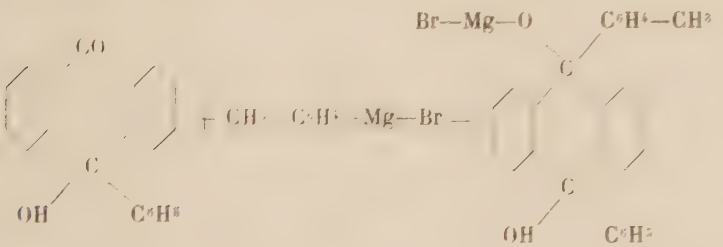
0gr,2149 de substance ont donné 0gr,1251 d'H_2O et 0gr,6686 de CO_2

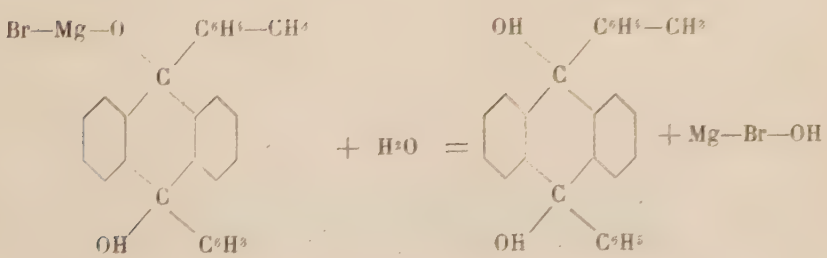
	Trouvé	Calculé pour $C_{27}H_{24}O_2$
H %	6,48	6,36
C %	84,85	85,24

Propriétés. — L'ortho-tolhydryl-tryphényl-carbinol se présente sous forme de petits cristaux très brillants, fusibles à 182°, peu solubles dans l'alcool froid, facilement solubles dans la benzine et l'éther. Traité par l'acide sulfurique concentré, il subit une condensation enthracénique par départ de deux molécules d'eau et donne naissance au phényl-tolyl-9.10- anthracène :

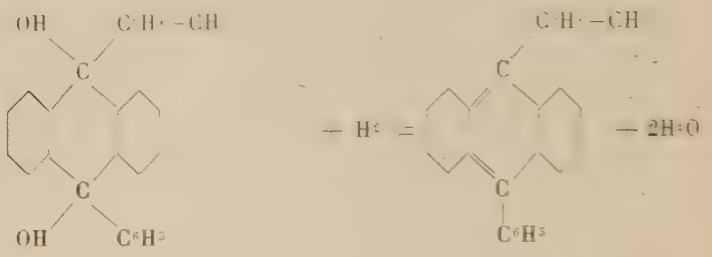


carbure de constitution certaine, car nous l'avons également obtenu, comme nous l'exposerons plus loin, par condensation du bromure de tolyl magnésium avec le phényl-oxanthranol :

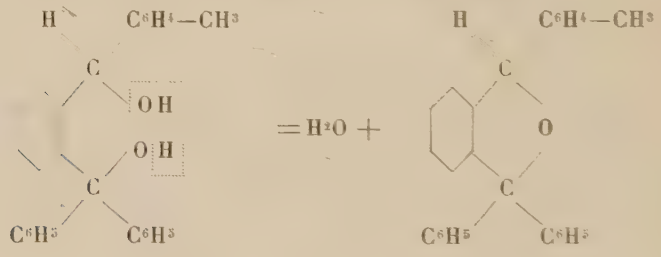




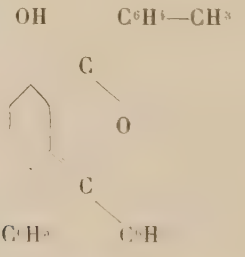
et réduction ultérieure du diol ainsi formé :



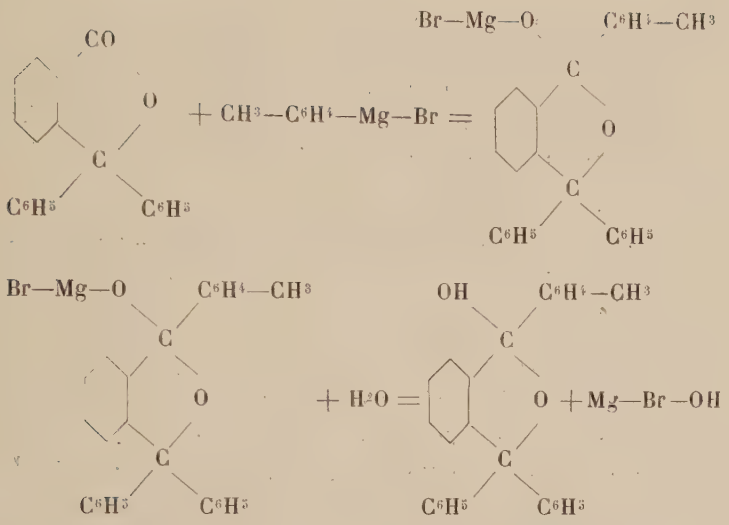
La déshydratation est moins profonde au contact de l'acide chlorhydrique et l'on obtient par perte d'une seule molécule d'eau et formation d'un noyau hydro-furfuranique, le tolyl-α-diphényl α'-benzo β-β'-dihydro-α-α' furfurane :



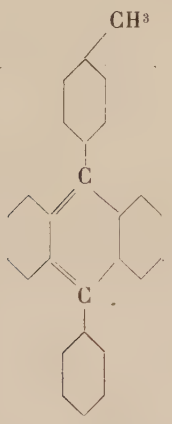
dont la constitution est également certaine : nous avons pu en effet identifier son produit d'oxydatation chromique, le tolyl-oxy-α diphényl-α'-benzo β-β'-dihydro-α-α'-furfurane :



avec le produit de condensation du bromure de tolyl magnésium sur le diphényl phtalide :



Déshydratation par l'acide sulfurique
Phényl-tolyl-9. 10. anthracène



A une solution de 20 gr. de tolhydryl-tryphényl-carbinol dans 100 grammes de benzine, on ajoute en une seule fois 15 gr. d'acide sulfurique concentré et chauffe quelques minutes le mélange vers 50° en l'agitant constamment. La déshydratation s'effectue très rapidement et est complète en

quelques minutes. Le produit de la réaction est alors repris par l'eau, et la solution benzénique lavée à la soude et concentrée laisse déposer par addition d'alcool de petits cristaux jaunes qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans un mélange de benzène et d'alcool.

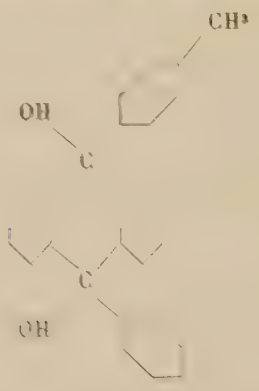
ANALYSE.

0gr,1948 de substance ont donné 0gr,1068 d'H_2O et 0gr,6688 de CO_2

	Trouvé	Calculé pour $C_{17}H_{20}$
H %	5,93	5,81
C %	93,83	94,18

Propriétés — Le phényl-tolyl-anthracène cristallise en prismes assez volumineux, fondant à 192°. Comme tous les carbures de cette série, déjà obtenu par MM. Haller, Guyot, Catel et Staehling, il possède une faible coloration jaune, coloration qu'il faut attribuer à sa structure orthoquinonique, et communique à ses solutions benzéniques une fluorescence violette de toute beauté. Traité par les oxydants, il donne facilement naissance au diol correspondant, le :

Tolyl-9.-phényl-10-diol. 9. 10. dihydro-anthracène



Préparation. — On introduit peu à peu une solution acétique de bichromate de soude dans une solution bouillante du carbure précédent dans l'acide acétique cristallisable. L'oxy-

dation est presque instantanée ; elle est complète lorsque la fluorescence violette a disparu. En étendant d'eau avec précaution, on obtient de petits cristaux blancs, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool. Il se dépose de ce dernier dissolvant en petites aiguilles transparentes, renfermant de l'alcool de cristallisation, qui s'effleurissent très rapidement à l'air. L'analyse a été faite sur le produit effleuri et séché à 100°.

ANALYSE.

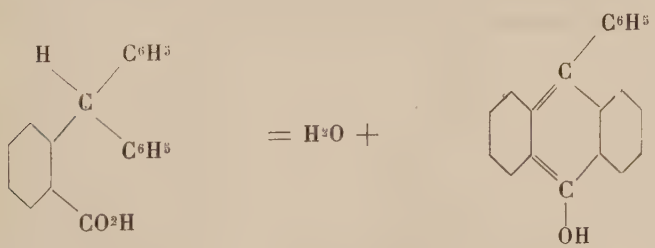
0gr,1986 de substance ont donné 0gr,1090 d'H_2O et 0gr,6239 de CO_2

	Trouvé	Calculé pour $C_{27}H_{21}O_2$
H %	6,09	5,82
C %	85,68	85,71

Propriétés. — Le produit effleuri fond à 212°, il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu indigo très intense et caractéristique de tous les composés du même type. Il jouit de propriétés oxydantes très énergiques et met en liberté l'iode de l'iodure de potassium en régénérant le carbure primitif.

Afin qu'il ne reste aucun doute sur la structure anthracénique de ce carbure, nous nous sommes proposé de le reproduire par une autre voie en prenant comme point de départ le phényl-oxanthranol.

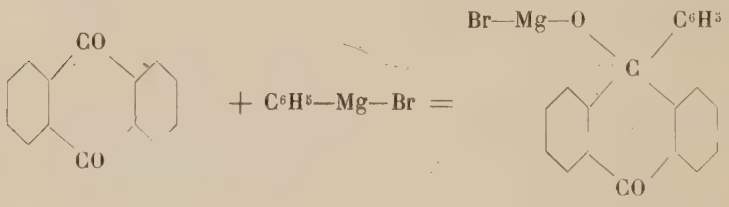
Faisons observer que ce composé, obtenu pour la première fois par M. A.-V. Bayer (1) par déshydratation de l'acide triphénylmethane-o-carbonique :

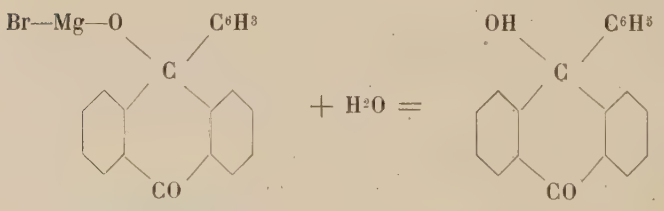


(1) A.-V. Bayer. Liebig's Ann. t. 202, p. 61 (1880).

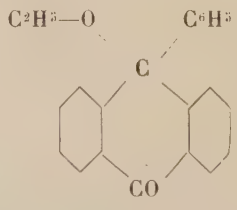
et oxydation ultérieure du phényl-anthranol ainsi formé :

renferme certainement le complexe anthracénique car MM. Haller et Guyot (1) ont pu le reproduire par condensation ménagée du bromure de phényl-magnésium avec l'anthraquinone.





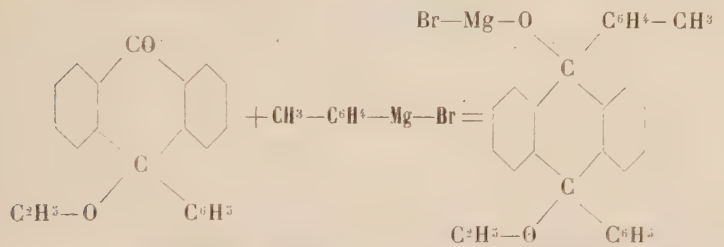
Toutefois, pour éviter l'action perturbatrice de l'hydroxyle carbinolique sur le réactif magnésien, nous avons préféré nous adresser à son éther éthylique :

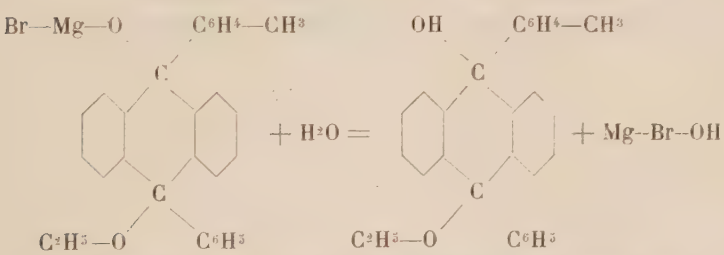


(1) Bull. Soc. Chim. t. 31, p. 795 (1904).

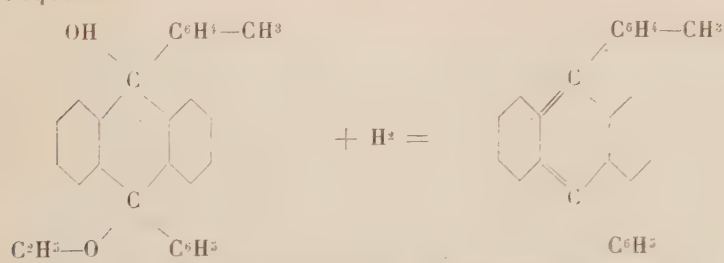
déjà utilisé dans des recherches analogues par MM. Haller, Guyot et Staehling (1).

L'opération se conduit comme toutes celles du même genre que nous avons faites jusqu'à présent en laissant tomber goutte à goutte une solution benzénique de l'éther dans un léger excès de bromure de tolyl-magnésium. Après hydrolyse et concentration de la solution éthéro-benzénique, on obtient par addition d'alcool de petits cristaux blancs, fondant à 199°, solubles en bleu indigo dans l'acide sulfurique concentré, constitués très vraisemblablement par l'éther monoéthylique du diol décrit plus haut.





Pour effectuer la réduction de cet éther conformément à l'équation :



(1) A. Guyot et Ch. Staehling. Bull. Soc. Chim. t. 33, p. 1444 (1905).

nous l'avons chauffé au réfrigérant ascendant en solution acétique avec de la poudre de zinc et quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique. La réduction est terminée lorsqu'une goutte de la liqueur évaporée sur un verre de montre ne donne plus au contact de l'acide sulfurique concentré la coloration bleu indigo caractéristique de la présence du diol. On sépare alors le zinc par filtration et le nouveau carbure se dépose par refroidissement en cristaux d'un jaune clair que nous avons pu identifier comme point de fusion, solubilité, etc., au phényl-tolyl-9.10-anthracène décrit plus haut.

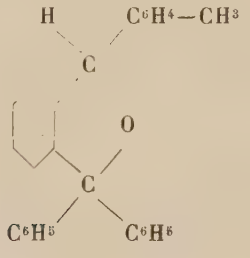
ANALYSE.

0gr,1824 de substance ont donné 0gr,1013 d'H_2O et 0gr,6279 de CO_2

	Trouvé	Calculé pour $C_{27}H_{20}$
H %	6,15	5,81
C %	93,87	94,18

Déshydratation par l'acide chlorhydrique

Tolyl-α-diphényl-α'-benzo-β β'-dihydro - α-α' furfurane



Préparation. — On dissout à chaud 20 gr. d'ortho-tolhydryl-triphényl-carbinol dans 30 gr. d'acide acétique cristallisable puis on ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on chauffe le mélange vers 100°. La déshydratation est complète en quelques minutes. On étend d'eau avec précaution tout en maintenant la liqueur à une douce chaleur. Dans ces conditions, les gouttelettes huileuses qui se précipitent d'abord deviennent lentement cristallines. Le

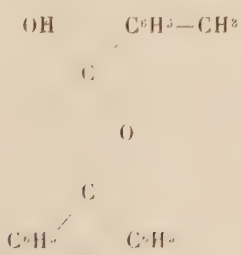
produit, récolté sur filtre et lavé à l'eau est repris par l'alcool bouillant qui l'abandonne par refroidissement en petites aiguilles blanches fondant à 123°.

ANALYSE.

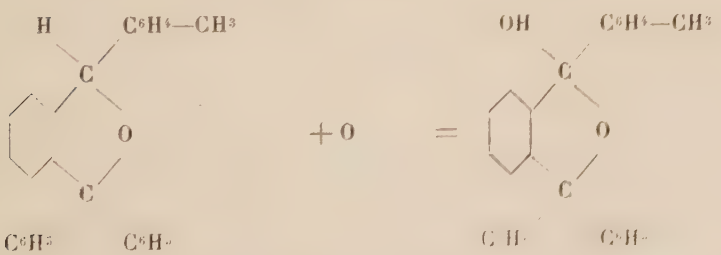
0gr,2382 de substance ont donné 0gr,1262 d'H_2O et 0gr,7812 de CO_2

	Trouvé	Calculé pour $C_{27}H_{22}O$
H °/°	5,94	6,07
C °/°	89,44	89,50

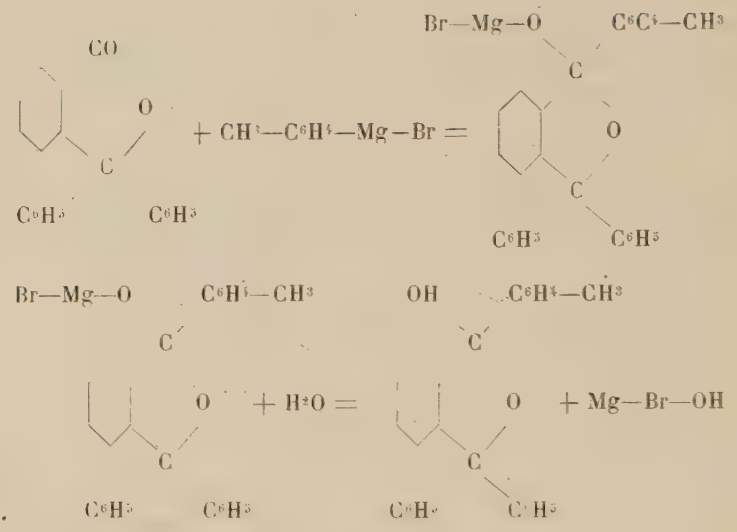
Tolyl-oxy-α diphényl-α'-benzo-β β' dihydro-α-α'-furfurane



Ce produit qui dérive du précédent par oxydation :



présente un intérêt spécial en ce sens qu'il nous permet d'établir avec rigueur la constitution que nous avons donné à ce dernier ; en effet, on peut encore l'obtenir très commodément par condensation du bromure de tolyl-magnésium avec le diphényl phtalide :



Première préparation. — On dissout à chaud le tolyl-diphényl-benzo-dihydro-furfurane dans l'acide acétique cristallisable, on ajoute du bichromate de soude en solution acétique et on porte le tout à l'ébullition pendant quelques minutes ; on précipite ensuite lentement la solution par l'eau en la maintenant toujours à une douce chaleur au moyen d'un bain-marie ; les cristaux qui se précipitent sont essorés et on les purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique. Un léger excès de bichromate de soude ne nuit pas et l'oxydation s'arrête à la formation du tolyl-oxy-diphényl-benzo-dihydro-furfurane.

Deuxième préparation. Le diphényl-phtalide fixe avec un rendement presque quantitatif une molécule de bromure de tolyl-magnésium en reproduisant le même tolyl-oxy-diphényl-dihydro-furfurane. Nous ne reviendrons pas sur les détails de cette opération dont la conduite est en tous points analogue à celle que nous avons déjà eu plusieurs fois l'occasion de décrire.

Propriétés. — Les produits obtenus par les deux méthodes sont identiques ; ils présentent séparément ou en me-

lange le même point de fusion 130°, et cristallisent, dans l'alcool méthylique, en magnifiques aiguilles très solubles dans l'alcool éthylique, la benzine et l'éther.

ANALYSE.

0^{gr}, 2335 de substance ont donné 0^{gr},1326 d'H_2O et 0^{gr},7304 de CO_2

	Trouvé	Calculé pour $C_{27}H_{22}O_2$
H %	6,31	5,82
C %	85,36	85,72

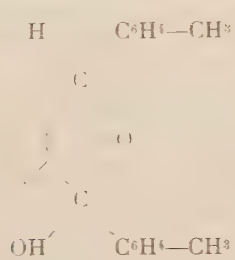
DEUXIÈME PARTIE

Action du bromure de paratolyl-magnésium sur le monotolyl-phtalide

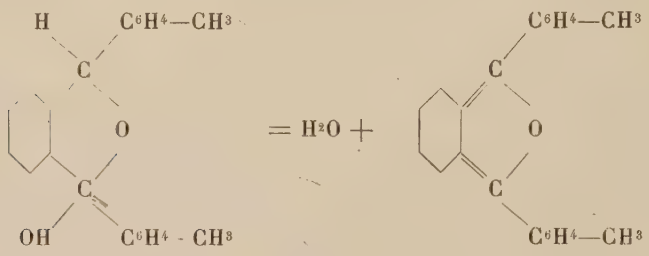
Nous avons étudié dans la première partie de ce travail les produits qui résultent de la condensation du bromure de phényl-magnésium, sur le monotolyl-phtalide. En remplaçant le bromure de phényl-magnésium par le bromure de paratolyl-magnésium, observant les mêmes précautions et nous plaçant dans des conditions identiques nous avons obtenu avec la même facilité les composés homologues; nous n'entrerons donc plus dans tous les détails de ces préparations qui sont entièrement calquées sur celles des premiers termes. Il y aura également lieu ici de distinguer deux cas selon qu'on opère en présence d'un excès de monotolyl-phalide ou de bromure de tolyl-magnésium.

I. — Action du bromure de tolyl-magnésium sur un excès de monotolyl-phtalide

Ditolyl-α-α'-oxy α'-benzo-β-β'-dihydro-α-α'-furfurane



Ce composé, obtenu dans les mêmes conditions que son homologue inférieur décrit plus haut, se présente en petits cristaux blancs, facilement solubles dans la plupart des véhicules organiques à l'exception de l'alcool et de la ligroine. Il ne nous a pas été possible de lui assigner un point de fusion défini en raison de la grande facilité avec laquelle il se déshydrate sous l'influence d'une légère élévation de température et se transforme partiellement en ditolyl-benzo-furfurane :



Pour la même raison, il est très difficile de le sécher complètement sans l'altérer, particularité qui suffit à expliquer les teneurs en carbone un peu faibles que nous ont donné les analyses suivantes :

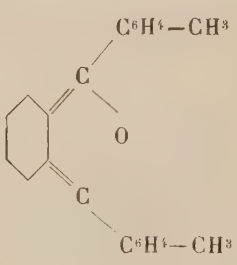
ANALYSE.

I. — 0gr,2586 de substance ont donné 0gr,1543 de H_2O et 0gr,7866 de CO^2

II. — 0gr,2595 de substance ont donné 0gr,1553 de H_2O et 0gr,7884 de CO_2

	Trouvé		Calculé pour $C_{22}H_{10}O_2$
H °/o	6,62	6,64	6,32
C °/o	82,94	82,85	83,54

Ditolyl-α-α'-benzo-β-β'-furfurane



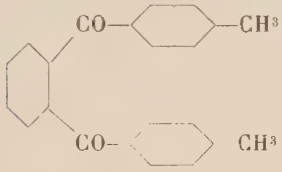
On déshydrate complètement le produit précédent en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré à sa solution dans l'acide acétique bouillant. Par refroidissement le dérivé furfuranique cristallise en longues aiguilles d'un jaune pur, fondant à 125°, solubles avec une coloration d'un jaune intense et une fluorescence verte de toute beauté dans la plupart des véhicules organiques.

ANALYSE.

0gr,2625 de substance ont donné 0gr,1416 d'H_2O et 0gr,8500 de CO_2

	Trouvé	Calculé pour $C_{22}H_{18}O$
H %	5,99	6,08
C %	88,33	88,59

Ditoluyl-benzène



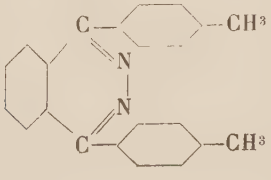
Ce composé qui dérive du précédent par oxydation dans les mêmes conditions que son homologue inférieur décrit plus haut se présente en petits cristaux blancs et brillants, fondant à 184° solubles dans l'acide sulfurique concentré avec la coloration rouge fuchsine très intense, caractèristique de tous les composés de ce type.

ANALYSE.

0gr,2693 de substance ont donné 0gr,1400 d'H_2O et 0gr,8298 de CO_2

	Trouvé	Calculé pour $C_{22}H_{18}O_2$
H %	5,77	5,70
C %	84.04	84,07

Ditolyl-phtalazine



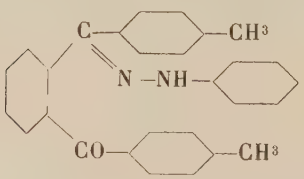
L'hydrate d'hydrazine ne se combine que lentement au ditoluyl-benzène dissous dans un mélange de benzine et d'alcool et même après plusieurs heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, il est nécessaire de reprendre par l'acide chlorhydrique étendu les cristaux blancs qui se sont déposés par refroidissement afin de séparer la phtalazine soluble du ditoluyl-benzène qui n'a pas réagi. La phtalazine, précipitée de sa solution chlorhydrique par addition d'ammoniaque, cristallise de l'alcool bouillant en longues et fines aiguilles fondant à 221°.

ANALYSE.

0gr,1580 de substance ont donné 0gr,0832 d'H_2O et 0gr,4911 de CO_2
0gr,2422 de substance ont donné 19cc d'N mesuré à 10° sous Ho = 742,6‰.

	Trouvé	Calculé pour $C_{11}H_{18}N_2$
H %	5,85	5,80
C %	84,77	85,16
N %	9,23	9,04

Condensation du ditoluyl-benzène avec la phénylhydrazine



Préparation. — On fait bouillir au réfrigérant ascendant une solution alcoolique d'ortho-ditoluyl-benzène avec un large excès d'acétate de phénylhydrazine ; la liqueur se trouble après quelques heures d'ébullition et laisse déposer de petits cristaux jaunes qu'on purifie par dissolution dans la benzine bouillante et précipitation par l'alcool. On obtient ainsi de petits prismes jaunes, brillants, fondant à 171°, bien solubles dans la benzine et ses homologues, très difficilement solubles dans l'alcool et l'éther.

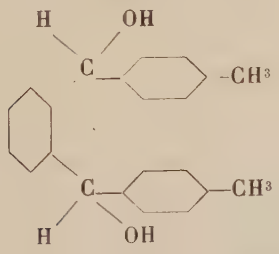
ANALYSE.

0gr,2786 de substance ont donné 0gr,1585 d'H_2O et 0gr,8510 de CO_2
0gr,2825 de substance ont donné 16,7cc d'N mesuré à 11° sous Ho = 749,2m/m.

	Trouvé	Calculé pour les formules $C_{28}H_{22}N_2O$	$C_{34}H_{30}N_4$
H °/o	6,32	5,94	6,07
C °/o	83,29	83,14	82,59
N °/o	6,81	6,93	11,34

Il résulte de ces analyses que la phénylhydrazine n'a réagi que sur une seule fonction cétonique du ditoluyl-benzène alors qu'elle fournit dans les mêmes conditions une dihydrazone avec l'ortho-dibenzoyl-benzène. Une anomalie semblable a déjà été signalée par MM. Guyot et Pignet (1) qui n'ont pu obtenir que la monohydrazone du tétraméthyl-diamido-dibenzoyl-benzène.

Réduction du ditoluyl-benzène
Ortho-ditolhydryl-benzène



Ce décomposé, qui résulte de l'action prolongée de l'amalgalme de sodium sur une solution alcoolique d'ortho-ditoluyl-benzène cristallise en petites paillettes blanches fondant à 118°, facilement solubles dans la plupart des véhicules organiques.

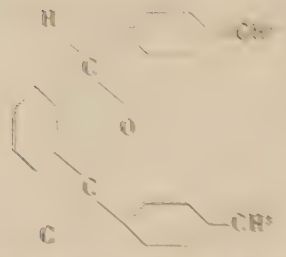
ANALYSE.

0gr,2837 de substance ont donné 0gr,1856 d'H_2O et 0gr,8614 de CO_2

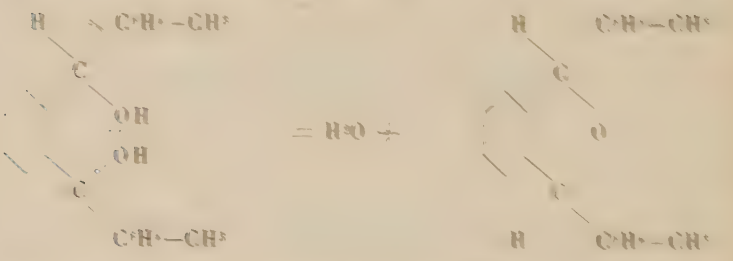
	Trouvé	Calculé pour $C_{32}H_{22}O_2$
H °/o	7,26	6,91
C °o	82,80	83,01

(1) A. Guyot et P. Pignet C. R. t. CXLVI p. 984 (1908).

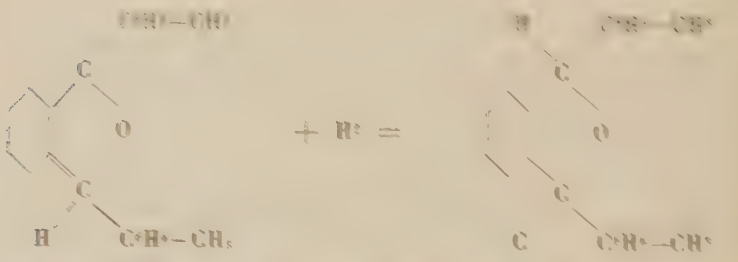
Ditolyl-2.3-benzo-2.3-dihydro-2.3-furfurane



Ce composé peut s'obtenir par déshydratation du précédent au moyen de l'acide chlorhydrique suivant un mode opératoire qui a été décrit plus haut (1).



mais on le prépare beaucoup plus facilement et avec de bien meilleurs rendements par réduction du dicétobenzofurfurane au moyen de l'amalgame de sodium.



Il cristallise de l'alcool méthylique bouillant en fines aiguilles blanches fondant à 89°.

(1) Cf. p. 38

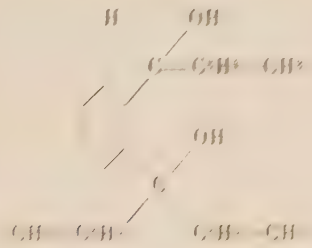
ANALYSE

0gr,2115 de substance ont donné 0gr,1312 d'H_2O et 0gr,6814 de CO_2

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{20}O$
H %	6,80	6,38
C %	88,00	87,37

II — Action du monotolyl-phtalide sur un excès de bromure de tolyl-magnésium

Ortho-tolhydryl-phényl-ditolyl-carbinol



Ce composé se forme par un mécanisme analogue à celui qui donne naissance à l'ortho tolhydryl triphényl-carbinol décrit plus haut (1) et sa préparation s'effectue exactement dans les mêmes conditions. Il cristallise en petits prismes brillants, fondant à 138°, facilement solubles dans la benzine et l'éther, beaucoup plus difficilement dans l'alcool.

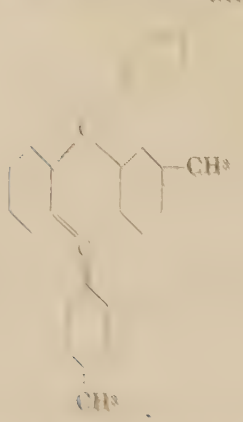
ANALYSE.

0gr, 2148 de substance ont donné 0gr,1394 d'H_2O et 0gr,6691 de CO_2

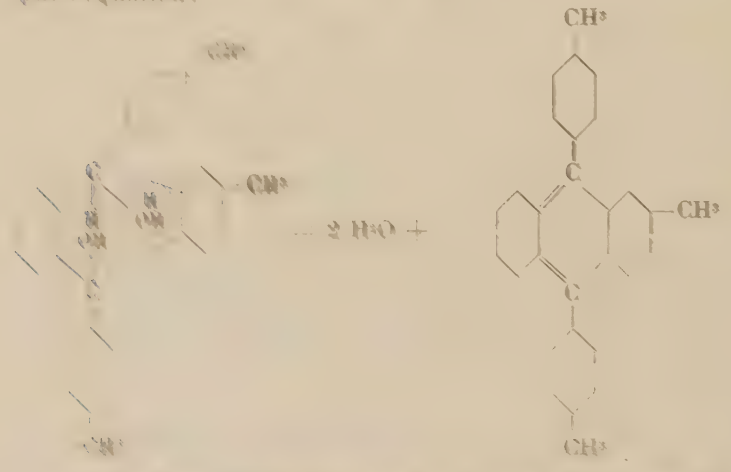
	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{20}O_2$
H %	7,20	6,38
C %	84,96	85,29

(1) Cf. p. 20.

Méthyl-paraditolyl-9.10-anthracène.



Au contact de l'acide sulfurique concentré, l'ortho-tolhydryl-anisyl-ditolyl-carbinol perd facilement deux molécules d'eau et subit une condensation anthracénique représentée par l'équation :



Nous ne décrirons pas cette préparation qui s'effectue comme celle de son homologue inférieur de phényl-tolyl-méthylène (1). Le nouveau carbure cristallise en prismes

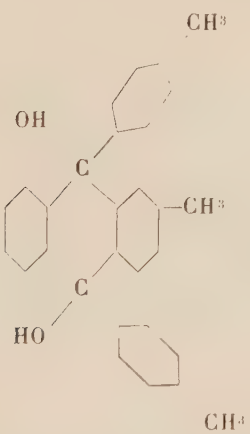
jaunes bien solubles, avec une fluorescence violette de toute beauté, dans la benzine et ses homologues, beaucoup plus difficilement dans l'alcool. Il est également bien soluble dans le sulfure de carbone mais ces solutions ne présentent aucune fluorescence, particularité qui semble d'ailleurs commune à tous les carbures du même type.

ANALYSE.

$0^{gr},2365$ de substance ont donné $0^{gr},8094$ de CO_2 et $0^{gr},1404$ d'H_2O.

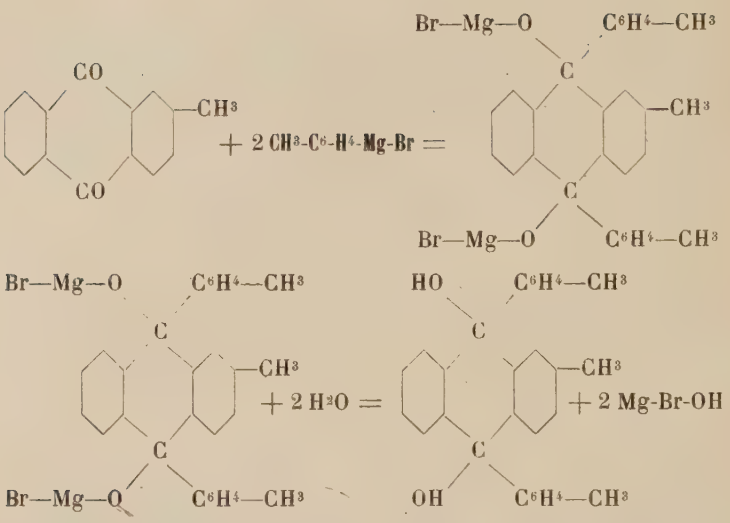
	Trouvé	Calculé pour $C_{29}H_{24}$
H %	6,59	6,46
C %	93,32	93,54

Phényl-2-para-ditolyl-9. 10-diol-9. 10-dihydro-anthracène



Ce composé, qui résulte de l'oxydation du carbure précédent, suivant un mode opératoire décrit plus haut (1) s'obtient encore avec d'excellents rendements dans l'action d'un excès de bromure de tolyl-magnésium sur la β-méthyl-anthraquinone.

(1) Cf. p. 38.



La constitution du diol et de son carbure générateur le méthyl-ditolyl-anthracène se trouve donc parfaitement établie.

Le méthyl-ditolyl-diol-dihydro-anthracène cristallise dans l'alcool en prismes brillants, renfermant du dissolvant de cristallisation et s'effleurissant rapidement à l'air. Le produit anhydre fond à 207°. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec la coloration bleu indigo caractéristique de tous les diols de ce type, jouit des propriétés oxydantes très prononcées et libère en milieu acétique l'iode de l'iodure de potassium. Il régénère très facilement le carbure anthracénique sous l'influence des réducteurs acides.

ANALYSE

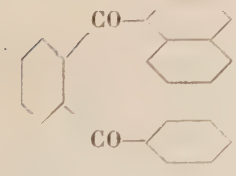
I. — 0gr,2701 de substance ont donné 0gr,1579 d'H_2O et 0gr,8510 de CO_2
II. — 0gr,1335 de substance ont donné 0gr,0845 d'H_2O et 0gr,4205 de CO_2

	Trouvé		Calculé pour $C_{30}H_{26}O_2$
H °/o	6,49	7,01	6,40
C °/o	85,91	85,88	85,71

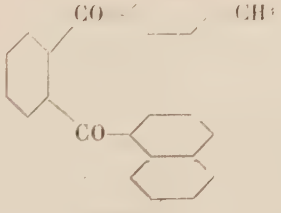
TROISIÈME PARTIE

Action du bromure d'α-naphtyl-magnésium sur le monophényl-phtalide et le monotolyl-phtalide

Il était à prévoir que le bromure d'α-naphtyl-magnésium se comporterait vis-à-vis du monophényl-phtalide et du monotolyl-phtalide comme les bromures de phényl et de tolyl-magnésium, et conduirait par un processus de réactions analogues à des dérivés entièrement comparables. L'expérience a confirmé ces prévisions, et bien que le temps nous ait manqué pour faire l'étude des produits qui prennent intermédiairement naissance dans ces réactions, la formation d'ortho-benzoyl-naphtoyl-benzène (Formule I) et d'ortho toluyl-naphtoyl-benzène (Form. II)



Form. I

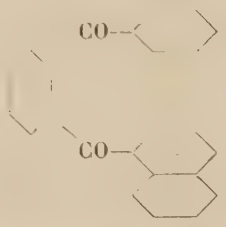


Form. II

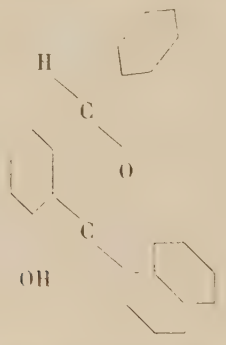
seuls termes que nous ayons isolés et dont la connaissance

nous paraissait plus particulièrement désirable, ne laisse aucun doute sur la nature et le sens de ces condensations.

Ortho-benzoyl-naphtoyl-benzène



Préparation. — On laisse tomber goutte à goutte une solution éthérée de bromure d'α-naphtyl-magnésium dans une solution benzénique de monophényl-phtalide en prenant les précautions mentionnées page 15. Après hydrolyse, la solution éthéro benzénique lavée à la soude laisse par évaporation une masse huileuse constituée très vraisemblablement par le phényl-α-naphtyl-oxy-α'-benzo-β-β'-dihydro-α-α'-furfurane.



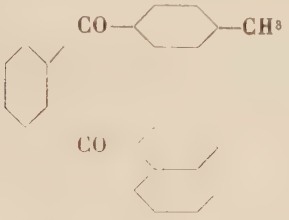
que sans autre purification nous avons immédiatement oxydée suivant le mode opératoire indiqué page 22. La liqueur acétique résultant de cette oxydation laisse déposer par addition d'eau de petits cristaux blancs fondant à 104°, difficilement solubles dans l'alcool et l'éther, beaucoup plus facilement solubles dans les carbures benzéniques. L'acide sulfurique concentré le dissout avec la coloration rouge fuchsine commune à toutes les dicétones de ce type.

ANALYSE.

0gr,2510 de substance ont donné 0gr,1179 d'H_2O et 0gr,7852 de CO_2

	Trouvé	Calculé pour $C_{14}H_{16}O_2$
H %	5,21	4,76
C %	85,32	85,71

Ortho-toluyl- -naphtoyl-benzène



Ce composé se prépare comme son homologue inférieur en remplaçant dans la réaction précédente le monophényl-phtalide par le monotolyl-phtalide. Il cristallise de ses solutions benzéniques ou alcooliques en petits prismes blancs fondant à 144°, solubles dans l'acide sulfurique concentré avec la coloration rouge intense que nous considérons comme caractéristique du dibenzoyl-benzène et de ses homologues.

ANALYSE.

0gr,2657 de substance ont donné 0gr,1328 d'H_2O et 0gr,8352 de CO_2

	Trouvé	Calculé pour $C_{15}H_{12}O_2$
H %	5,55	5,14
C %	85,76	85,71

QUATRIÈME PARTIE

Action du bromure de phényl-magnésium sur l'ortho-dibenzoyl-benzène

L'ortho-dibenzoyl-benzène a été décrit sommairement par Zinke (1) qui l'obtenait à côté de quantités considérables d'acide ortho-benzoyl-benzoïque, dans l'oxydation de β-dibenzyl-benzène.

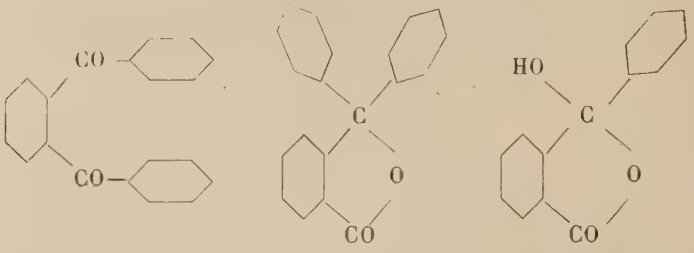
MM. Pikles, Wetzmann (2), Bauer (3), Guyot et Catel (4) ont ensuite signalé sa formation dans l'action du bromure de phényl-magnésium sur l'anhydride phtalique, les éthers phtaliques et les éthers ortho-benzoyl-benzoïques.

Mais tous ces modes de formation ne donnent que des rendements dérisoires en dicétone et ce n'est qu'en 1906 (5) que paraît une étude un peu complète de ce composé, lorsque MM. Guyot et Catel en eurent donné un nouveau mode de préparation vraiment pratique.

Dans cette étude, les auteurs n'ont pas insisté à dessein sur l'analogie qui existe entre l'ortho-dibenzoyl-benzène et

(1) Zinke. Ber. t. 866, p. 31.
(2) Pikles et Wetzmann. Procédings Chem. Soc. t, 20, p. 201.
(3) Bauer. Ber. t. 38, p. 240 (1905).
(4) A. Guyot et J. Catel. C. R. t. 540, p. 254 (1905).
(5) A. Guyot et J. Catel. Bull. Soc. Chim. t. 35 p. 1124 (1906).

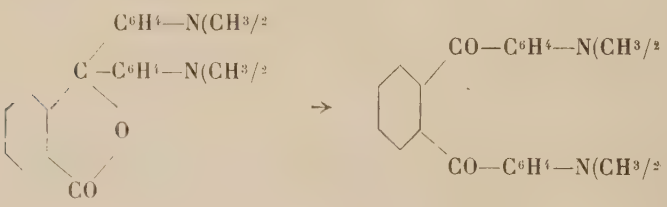
ses isomères le diphényl-phtalide et le phényl-oxanthranol.



Ortho-dibenzoyl-benzène Diphényl-phtalide Phényl-oxanthranol

Ils considéraient comme une simple coïncidence le parallélisme de réactions et la similitude de propriétés qui existent entre ces trois composés, parallélisme et similitude sur lesquels nous insistions au début de ce travail.

Pourtant, lorsque tout récemment MM. Haller, Guyot et Pignet (1) eurent montré que sous certaines influences les phtaléines sont susceptibles de s'isomériser comme l'avait déjà entrevu H. Meyer (2) et de se transformer en dérivés du dibenzoyl-benzène, lorsqu'ils eurent décrit un procédé permettant de transposer presque quantitativement la diméthyl-aniline-phtaléine en son isomère, le tétraméthyl-diamido-dibenzoyl-benzène :



il fallut bien reconnaître dans ce parallélisme de réactions et dans cette similitude de propriétés plus qu'une simple coïncidence et il nous parut désirable de généraliser les observations de MM. Guyot et Catel en préparant un certain nombre d'homologues de l'ortho-dibenzoyl-benzène. C'est le

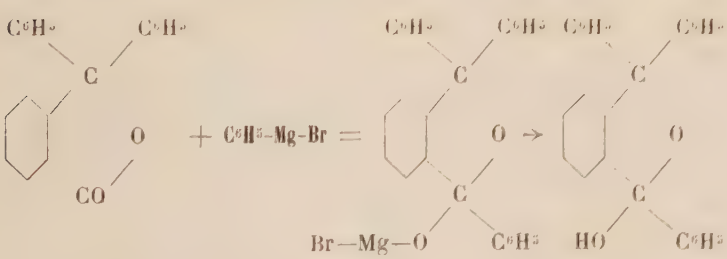
(1) A. Guyot et H. Haller. Ann. Physique et Chimie XIX p. 297.
(2) H. Meyer. Mon. f. chm. t. XX, p. 337.

but que nous nous sommes proposé d'atteindre dans les chapitres précédents en décrivant :

L'ortho-benzoyl-toluyl-benzène ;
L'ortho-ditoluyl-benzène ;
L'ortho-benzoyl naphtoyl-benzène ;
et L'ortho-toluyl-naphtoyl-benzène.

Dans le présent chapitre nous nous sommes proposé de comparer ces dicétones avec les phtalides correspondants vis à vis des composés magnésiens. Bien que le temps nous ait manqué pour remplir complètement le programme que nous nous étions tracé, nous avons pu cependant étudier avec suffisamment de détails l'action du bromure de phényl-magnésium sur l'o.dibenzoyl-benzène.

Rappelons d'abord que dans l'action de ce même bromure sur le diphényl-phtalide, MM. Guyot et Catel (1) ont obtenu un composé dérivant du phtalide générateur par les éléments d'une molécule de benzine en plus, composé qu'ils considèrent comme le triphényl-oxy-α-α'-benzo-β-β'-dihydro α-α'-furfurane formé en vertu de l'équation



et qu'ils ont également obtenu dans l'action ultime du même bromure sur les éthers phtaliques et benzoyl-benzoiques (2).

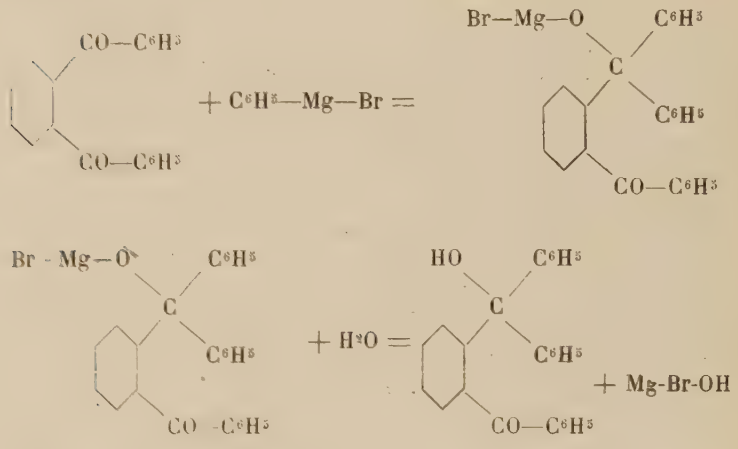
---

(1) A. Guyot et J. Catel. Bull. Soc. Chim. t. 35, p. 551 (1906).

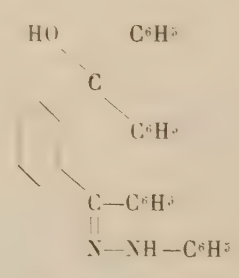
(2) L'étude de l'action de bromure de phényl-magnésium sur les éthers phtaliques a été faite de nouveau par M. Y. Shibata. (Journ. of. the college of science impérial universitey of Tokyo) qui semble ignorer le travail précédent. Le chimiste japonais n'a obtenu qu'un produit incristallisable d'ou il a extrait par distillation un composé $C^{26}\ H^{18}\ O$ (P. F. 194°) différent du triphényl-oxybenzo-furfurane $C^{26}\ H^{20}\ O^2$ par une molécule d'eau en moins.

Or quelles que soient les proportions de réactif employé, c'est également et uniquement ce composé que nous avons obtenu dans l'action du bromure de phényl-magnésium sur le dibenzoyl-benzène.

On remarquera que ce nouveau mode de formation tend à assigner au produit une formule de constitution différente, et à le faire envisager comme de l'ortho-benzoyl-triphényl-carbinol :

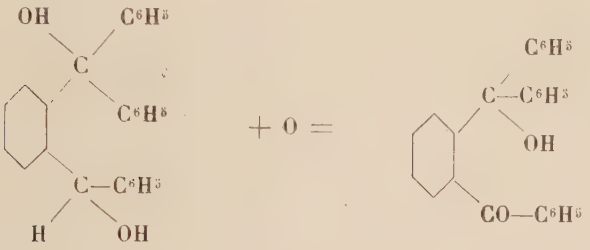


Cette nouvelle formule de constitution se trouve confirmée en apparence dans la formation d'un produit de condensation avec la phényl-hydrazine répondant bien à la composition d'une hydrazone :



et par ce fait qu'on obtient encore le même composé en sou-

mettant à l'oxydation chromique l'ortho-benzhydryl-triphényl-carbinol :

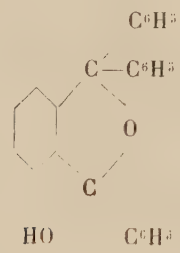


Nous ne croyons pas cependant devoir rejeter la formule de constitution proposée par MM. Guyot et Catel ; elle rend plus aisément compte de certaines propriétés du produit et nous sommes plutôt portés à croire que les phénomènes de tautomérie si souvent observés sur les éthers phtaliques et benzoyl-benzoïques se poursuivent jusque dans les produits qui en dérivent par l'action du bromure de phényl-magnésium. En un mot, nous admettons que le produit est susceptible d'exister sous les deux formules tautomères :

selon les réactifs en présence desquels il se trouve.

Ajoutons en terminant que nous avons encore pu fixer une molécule de benzine sur l'ortho-dibenzoyl-benzène et reproduire le composé précédent sans l'intervention des composés magnésiens ; il suffit pour cela d'agiter pendant quelques heures avec de l'acide sulfurique concentré une solution benzénique d'ortho-dibenzoyl-benzène.

Nouveaux modes de préparation du triphényl-oxy-benzo-dihydro-furfurane



I. — Par condensation du bromure de phényl-magnésium avec l'ortho-dibenzoyl-benzène

Que nous opérions dans cette réaction en présence d'un excès de bromure de phényl-magnésium ou au contraire en présence d'un excès d'ortho-dibenzoyl-benzène le résultat de la condensation est le même et nous ne sommes jamais arrivés qu'à combiner un seul groupe cétonique du dibenzoyl-benzène avec le bromure de phényl-magnésium.

Il est cependant préférable de laisser tomber la solution benzénique de la dicétone dans la solution éthérée du composé organo-magnésien car on obtient de cette façon plus facilement un produit pur. Après hydrolyse et lavage à la soude de la solution éthéro-benzénique on obtient par concentration et refroidissement de beaux cristaux blancs présentant le point de fusion 115°, la composition $C_{26}H_{20}O_2$ et toutes les réactions du triphényl-oxy-benzo-dihydro-furfurane déjà décrit par MM. Guyot et Catel.

ANALYSE.

0gr,2070 de substance ont donné 0gr,1091 d'H_2O et 0gr,6477 de CO_2

	Trouvé	Calculé pour $C_{26}H_{20}O_2$
H %	5,85	5,49
C %	85,34	85,71

II. — Par fixation d'une molécule de benzine sur l'ortho-dibenzoyl-benzène en présence d'acide sulfurique concentré

On agite une solution de 10 gr. d'ortho dibenzoyl-benzène dans 30 gr. de benzine avec 100 gr. d'acide sulfurique concentré, le mélange étant maintenu vers 40°. Après douze heures de contact, la condensation est terminée ; on reprend alors par l'eau, épuise à l'éther et la solution éthéro-benzénique lavée au carbonate de soude et concentrée dépose par addition de ligroïne des cristaux d'un produit fondant à 118°, que nous avons identifiés, avec le produit précédent.

ANALYSE.

0gr,3041 de substance ont donné 0gr,1602 d'H_2O et 0gr,9366 de CO_2

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{20}O_2$
H %	5,85	5,49
C %	85,84	85,71

III. — Par oxydation de l'ortho-benzhydryl-triphényl-carbinol

A une solution bouillante de 10 gr. d'ortho-benzhydryl-triphényl-carbinol dans 30 gr. d'acide acétique cristallisable, on introduit par petites portions 4 gr. de bichromate de soude dissous dans 30 grammes d'acide acétique. L'oxydation est complète après quelques minutes d'ébullition et par addition d'eau le produit formé se précipite aussitôt à l'état cristallisé. Il s'est montré rigoureusement identique aux deux précédents : même point de fusion 118°, même apparence de cristaux et mêmes réactions.

Condensation du triphényl-oxy-benzo-dihydro-furfurane avec la phényl-hydrazine

On ajoute par petites portions deux gr. de phényl-hydrazine en solution acétique à une solution alcoolique bouillante de cinq gr. de triphényl-oxy-benzo-dihydro furfurane. Après quelques heures d'ébullition on concentre la liqueur et reprend par la benzine l'huile jaune qui s'est déposée, la

solution benzénique lavée à l'acide chlorhydrique étendu puis au carbonate de soude laisse cristalliser par addition d'alcool le nouveau composé en petits prismes jaunes brillants, fondant à 146°.

ANALYSES.

I. — $0^{gr},2728$ de substance ont donné $0^{gr},1534$ d'H_2O et $0^{gr},8490$ de CO_2

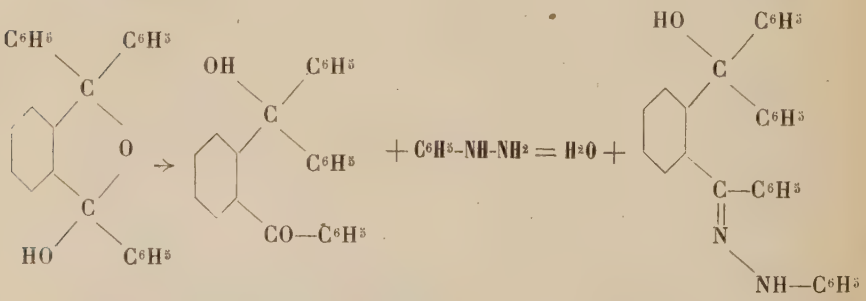
$0^{gr},3993$ de substance ont dégagé 21^{cc} d'N à 17° sous Ho 755,5mm.

II. — $0^{gr},2281$ de substance ont donné $0^{gr}1270$ d'H_2O et $0^{gr},7084$ de CO_2

$0^{gr},3979$ de substance ont dégagé $22^{cc},7$ d'N à 16° sous Ho 751,2mm.

	Trouvé		Calculé pour $C_{32}H_{26}N_2O$
H %	6,20	6,54	5,72
C %	84,88	84,70	84,58
N %	6,29	6,10	6,16

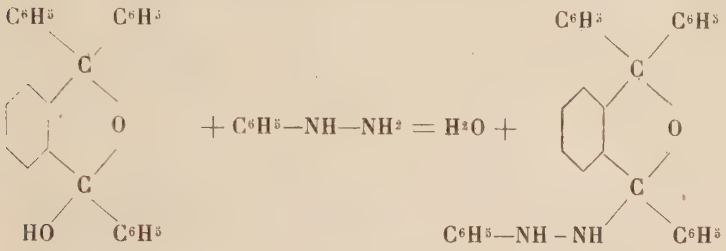
Ces analyses montrent que le produit résulte de l'union de molécules égales de phényl-hydrazine et de dérivés furfuranique avec élimination d'une molécule d'eau il présente donc la composition d'une hydrazone, il en possède également la coloration et sa formation peut s'expliquer très simplement si l'on admet que le triphényl-oxy-benzo-dihydrofurfurane se comporte vis à vis de la phényl-hydrazine comme s'il possédait la formule tautomère de l'ortho-benzoyl-triphénil-carbinol :



Mais on peut également expliquer sa formation sans faire intervenir des phénomènes de tautomérie ; Baeyer et Villiger (1) ont en effet montré que les hydroxyles carbinoliques

(1) A. Baeyer et Villiger, Ber, t. XXXV, p. 3017 (1902).

sont également capables de se combiner avec la phényl-hydrazine dans des conditions analogues. L'équation qui représenterait sa formation serait alors la suivante :



Nous préférons cependant la formule hydrazonique, seule capable d'expliquer la coloration jaune du produit.

Vu et approuvé :

Nancy, le 7 mars 1910,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 7 mars 1910,

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Ch. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Fabrication Industrielle de l'Ammoniaque

Vu et approuvé :

Nancy, le 7 mars 1910.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 7 mars 1910

Le Recteur de l'Académie de Nancy

Ch. ADAM

NANCY — IMPRIMERIE P. PIERRON, 1, RUE DU FOUR